



TITLE:

# “Concerted Redox” Catalysis in Living Radical Polymerization( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Fujimura, Kojiro

---

CITATION:

Fujimura, Kojiro. “Concerted Redox” Catalysis in Living Radical Polymerization. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19745>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により本文は2017-04-01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	藤村 幸次郎
論文題目	“Concerted Redox” Catalysis in Living Radical Polymerization （“協奏レドックス”触媒によるリビングラジカル重合）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>遷移金属触媒によるリビングラジカル重合（Mt-LRP）は、一次構造が精密に制御された高分子を合成する有用な重合法の一つであり、触媒となる遷移金属錯体（Mt<sup>n</sup>）が自身の一電子酸化還元（レドックス）を伴って生長末端の炭素-ハロゲン結合（C-X）を可逆的に活性化することで重合を制御している。本重合の工業的応用に向けては、「金属触媒使用量の低減」、「生成ポリマー中の金属触媒残渣の除去」、「汎用性金属（鉄：Fe）を用いた高活性触媒の開発」等が課題とされている。</p> <p>フェロセン（FeCp<sub>2</sub>: Fc）は高い一電子レドックス活性を示す代表的な鉄錯体であるが、その構造上の安定性のため、Mt-LRP の触媒としては機能しない。しかし、フェロセンを Mt-LRP の助触媒として、従来の LRP 金属触媒（主触媒: Mt<sup>n</sup>）と組み合わせれば、Mt<sup>n</sup> とフェロセンの二金属で一電子レドックスを担う高活性触媒系（“協奏レドックス”触媒系）を構築でき、上記課題の克服に繋がる可能性がある。</p> <p>本論文は、フェロセンを利用した“協奏レドックス”触媒系の構築、及びその触媒特性の評価に関してまとめたものであり、緒論と本論 3 編 6 章からなっている。</p> <p>緒論では、二金属協奏触媒の特徴について概説するとともに、Mt-LRP における触媒開発の発展及び現状と、今後の課題について述べることで本博士論文研究の目的を明確化し、次いで本論文の構成と概要を述べている。</p> <p>第 1 編（第 1 章—第 3 章）では、ルテニウム触媒にフェロセンを組み合わせるリビングラジカル重合を検討し、フェロセンの助触媒効果を評価するとともに、その作用機構について考察している。また、生成ポリマーからの金属触媒除去を目的とし、フェロセンにオレフィン部位が導入された誘導体（ビニルフェロセン: VFc）を利用したフェロセン担持ポリマー触媒についても検討している。</p> <p>第 1 章では、ルテニウム触媒 [Ru(Cp*)] を用いたリビングラジカル重合において、助触媒としてフェロセンを用いると触媒効率が向上することを見出すとともに、モデル反応によって、フェロセンが 2 つの効果（主触媒の再生、ハロゲンキャッピング）を示すことで、触媒サイクルの促進に寄与していることを明らかにした。</p> <p>また、C-X 結合の活性化に有効なルテニウム触媒として、Ru(Cp*)をカチオン化して得られる [Ru(Cp*)<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>CN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>: Ru(Cp*)<sup>+</sup>] を開発し、フェロセンと組み合わせることで、触媒サイクルのさらなる効率化に成功し、Ru 使用量をモノマーに対して 50ppm まで低減した。</p> <p>第 2 章では、第 1 章で導入した Ru(Cp*)<sup>+</sup>の触媒活性を詳細に評価するとともに、その触媒機構について調べた。その結果、Ru(Cp*)<sup>+</sup>は、弱く配位している CH<sub>3</sub>CN がスムーズに脱離することで 16e 錯体を効果的に生成できるために C-X 結合を効率的に活性化出来ることを明らかにした。</p> <p>第 3 章では、協奏レドックスに伴う高活性と、重合後の定量的な触媒除去の両立を目指し、ビニルフェロセン（VFc）を、Ru を担持するためのホスフィン有するスチレン系モノマー（SDP）、そして高分子に両親媒性と感温性を付与するための PEG 鎖を有するモノマー（PEGMA）と共にランダム共重合体することで、一分子鎖中にフェロセン、ホスフィン配位</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	藤村 幸次郎
<p>子、PEG 鎖を有するランダム共重合体 (PPh<sub>3</sub>-Fc-PEG) を合成した。ホスフィン配位を通して本ポリマーに Ru を担持させ、重合に用いると分子量のよく制御されたポリマーを合成することが可能であった上に、溶液を水で洗浄することにより、重合溶液から金属触媒をほぼ定量的に除去することが可能であった。</p> <p><b>第 2 編（第 4 章、第 5 章）</b>では、持続可能触媒系の構築を目的とし、フェロセン助触媒を鉄触媒に組み合わせて（“オール鉄”触媒系）、種々モノマーのリビングラジカル重合を試みている。また、“オール鉄”触媒系を用いて、Mt-LRP と同様の機構で進行する一分子ラジカル付加反応である“カラシュ付加反応”も検討している。</p> <p><b>第 4 章</b>では、臭化鉄系主触媒 (FeBr<sub>2</sub>) に対してフェロセンの誘導体であるデカメチルフェロセン (FeCp*<sub>2</sub>) を組合せることで高活性鉄触媒系の構築を達成し（“オール鉄”触媒系）、官能基含有モノマーを含む幅広いモノマーの精密ラジカル重合に適用可能であることを見出した。</p> <p><b>第 5 章</b>では、“オール鉄”触媒系をカラシュ付加反応に応用した。結果として、種々のオレフィンに対するカラシュ付加反応において、一分子付加体を高収率で得ることができた。スチレンへの付加反応においては、本触媒系の高い活性により、鉄触媒 (FeBr<sub>2</sub> と FeCp*<sub>2</sub>) の使用量を 1 mol% 以下まで低減することも可能であった。</p> <p><b>第 3 編（第 6 章）</b>では、協奏レドックス触媒系のプロセスで生成するフェロセニウムイオン ([FeCp<sub>2</sub>]<sup>+</sup>) が対アニオンの構造によってその性質を大きく変えることに着目し、ルテニウム/フェロセン協奏レドックス触媒系に NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> を組み合わせることで、触媒的ラジカルカップリング反応を検討している。</p> <p><b>第 6 章</b>では、ルテニウム/フェロセン協奏レドックス触媒系に NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> を組み合わせ、ポリスチレン (R-PSt-Br: Mt-LRP により合成) のラジカルカップリング反応を検討した (2 R-PSt-Br → R-PSt-PSt-R)。その結果、Ru(Cp*), フェロセン誘導体として FeCp*<sub>2</sub>、そして NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> を組合せて反応を行うと、望みのラジカルカップリング体をほぼ定量的に得ることができた。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、高いレドックス活性を示す「フェロセン ( $\text{FeCp}_2$ :  $\text{Fc}$ )」を遷移金属触媒によるリビングラジカル重合 ( $\text{Mt-LRP}$ ) の助触媒として用いることで、主触媒 ( $\text{Mt}^n$ ) とフェロセンの二金属で一電子レドックスを担う高活性触媒系 (“協奏レドックス”触媒系) を構築したものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. ルテニウム ( $\text{Ru}$ ) 触媒によるリビングラジカル重合においてフェロセンを助触媒として用いることで、触媒活性が飛躍的に向上し、 $\text{Ru}$  触媒使用量をモノマーに対して 50ppm まで低減することが可能であった。
2. モデル反応の検討から、フェロセンが「主触媒の再生」と「ハロゲンキャッピング」という 2 つの効果 (主触媒の再生、ハロゲンキャッピング) を示すことで触媒サイクルの促進に寄与することが明らかになった。
3. ビニル基が導入されたフェロセン誘導体 (ビニルフェロセン:  $\text{VFc}$ ) がラジカル重合性を示すことに着目し、 $\text{Ru}$  を担持するためのホスフィンを有するスチレン系モノマー ( $\text{SDP}$ )、高分子に両親媒性と感温性を付与するための PEG 鎖を有するモノマー ( $\text{PEGMA}$ ) とともに共重合することで、 $\text{Ru}$  触媒とフェロセンを有する感温性ポリマー触媒を設計し、高活性と、定量的な金属触媒残渣除去の両立を実現した。
4. 臭化鉄系主触媒 ( $\text{FeBr}_2$ ) に対してフェロセンの誘導体であるデカメチルフェロセン ( $\text{FeCp}^*_2$ ) を組み合わせることで高活性鉄触媒系 (“オール鉄”触媒系) を構築し、官能基含有モノマーを含む幅広いモノマーの精密ラジカル重合を実現した。さらに、“オール鉄”触媒系が、 $\text{Mt-LRP}$  と同様の機構で進行する一分子ラジカル付加反応 (カラシュ付加反応) に対しても効果的であることを見出した。
5. 協奏レドックス触媒系のプロセスで生じるフェロセニウムイオン ( $[\text{FeCp}_2]^+$ ) の特性に着目し、ルテニウム/フェロセン協奏レドックス触媒と  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  を組み合わせた触媒システムを、ラジカルカップリング反応の効果的な触媒系として開発した。その結果、ポリスチレンの定量的ラジカルカップリング反応を実現した。

以上の通り、本論文では、 $\text{Mt-LRP}$  およびその関連するラジカル反応に対する新規触媒系として、フェロセンを用いた “協奏レドックス” 触媒系を開発し、「触媒使用量の低減」、「触媒残渣の除去」、「汎用金属 ( $\text{Fe}$ ) 触媒系の開発」といった本反応の課題の克服を達成した。また、二金属系を活かして、 $\text{LRP}$  からラジカルカップリング反応へ触媒機構を変換できることも示された。これらの研究成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 28 年 2 月 24 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規定第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、(平成 29 年 4 月 1 日までの間) 当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。